

FORMATION OF CARBON THIN FILM

Patent Number: JP4285154
Publication date: 1992-10-09
Inventor(s): FUJIMOTO FUMINORI; others: 03
Applicant(s):: NISSIN ELECTRIC CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4285154
Application JP19910051032 19910315
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/06 ; C23C14/48
EC Classification:
Equivalents: JP2032088C, JP7062229B

Abstract

PURPOSE:To prevent the generation of a pinhole in a carbon thin film.

CONSTITUTION:A carbon thin film having a diamond structure is formed on a base body by simultaneously using both vapor deposition of a carbon atom due to a vaporization source 3 and irradiation of the ion beams of inert gas emitted from an ion source 4. The thin film is formed while the base body 2 is irradiated with negatively charged particles such as negative ions and electrons and also irradiated with ultraviolet rays emitted from an ultraviolet-ray irradiating lamp 7 by performing high frequency discharge by a high-frequency impressing coil 6. Accumulated positive electric charge is neutralized by irradiating the vapor deposited film with the ion beams of inert gas. Generation of a pinhole is prevented which is caused by charging up the vapor deposited film. Vaporized carbon is regulated to a highly excited state and easily made to a diamond structure. As a result, crystallinity of carbon is enhanced which has the diamond structure in the film formed on the surface of the base body 2. Thus, the deposition of amorphous carbon is inhibited.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-285154

(43) 公開日 平成4年(1992)10月9日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 2 3 C 14/06 | | 8414-4K | | |
| 14/48 | | 8414-4K | | |

審査請求 有 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-51032

(22) 出願日 平成3年(1991)3月15日

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72) 発明者 藤本 文範

兵庫県宝塚市山本東1-7-28

(72) 発明者 緒方 潔

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72) 発明者 西山 哲

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮井 暎夫

最終頁に続く

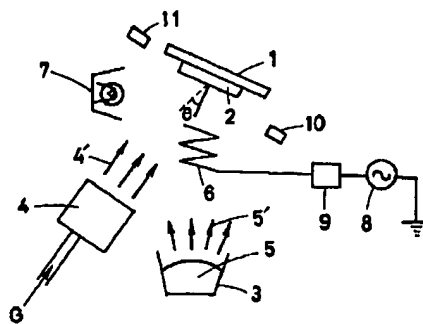
(54) 【発明の名称】 炭素薄膜の作成方法

(57) 【要約】

【目的】 膜内のピンホールの発生を防止する。

【構成】 蒸発源3による炭素原子の蒸着とイオン源4からの不活性ガスイオンビームの照射とを併用して基体2へダイヤモンド構造の炭素薄膜を形成する。高周波印加コイル6により高周波放電させることにより、負イオン、電子等の負帯電粒子を基体2に照射し、かつ、紫外線照射ランプ7から紫外線を照射しながら薄膜を形成する。

【効果】 蒸着膜への不活性ガスのイオン照射によって蓄積される正電荷を中和し、蒸着膜がチャージアップすることによるピンホールの発生を防止する。蒸発炭素を高励起状態とし、ダイヤモンド構造になりやすくする。その結果、基体2の表面に形成された膜内のダイヤモンド構造の炭素の結晶性が向上し、アモルファス状炭素の析出が抑制される。



- 1 基体ホルダー
- 2 基体
- 3 蒸発源
- 4 イオン源
- 4' イオンビーム
- 5 蒸発材料
- 5' 蒸気化
- 6 高周波印加コイル
- 7 紫外線照射ランプ
- 8 高周波発振器
- 9 整合回路
- 10 膜厚モニター
- 11 電流測定モニター

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素元素を含有する物質の蒸着を基体に行うと同時にまたは交互に、不活性ガスをイオン化することによって得られるイオンビームの照射を前記基体に行うことにより、前記基体の表面にダイヤモンド構造を有する炭素薄膜を形成する炭素薄膜の作成方法において、負イオン、電子等の負帯電粒子を基体に照射し、かつ、電磁波を照射しながら薄膜を形成することを特徴とする炭素薄膜の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、耐摩耗性、摺動性が要求される分野、あるいは、高熱伝導性が要求される分野、あるいは、半導体物性が要求される分野等において用いられるダイヤモンド構造を有する炭素薄膜の作成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは、高硬度・高熱伝導性を有する他、電気抵抗が高く、光学的には一部の赤外域を除いて透過性に優れ、また不純物の添加により半導体の性質を示す可能性もあるといった、広い応用が期待されている物質である。その反面、ダイヤモンドの合成には高温・高圧が必要であり、その合成には莫大なコストを要し、その用途が拡大しなかった。

【0003】 ダイヤモンドが高圧を要しない低温下で薄膜化され、基体上に密着性良く合成できればその用途を飛躍的に拡大させることができる。これまで、基体上にダイヤモンド薄膜を合成する手段としては、炭化水素や有機化合物系のガスを用いたプラズマCVD法、光CVD法等の化学気相成長法（CVD法）がもっぱら採られてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが上記のような従来のCVD法では、①炭化水素や有機化合物系のガスではダイヤモンドの結晶成長と同時に、アモルファス状炭素の析出が生じ易い。② 基体およびガス雰囲気を高温（例えば800℃～1000℃）に加熱して処理を行う必要があるため、基体として使用できる材質が限られている。

【0005】 ③ 基体に対するダイヤモンド薄膜の密着性が悪く、ダイヤモンド薄膜が基体から剥離しやすい。④ ダイヤモンド薄膜内に不純物が侵入しやすく、高品位のダイヤモンド薄膜を形成することが困難である。等の問題があった。

【0006】 そこで、発明者等は、基体に対して炭素元素を含有する物質を蒸着させると同時にまたは交互に、不活性ガスよりなるイオンビームを基体に照射することによって、基体を加熱すること無しに、膜内にダイヤモンド構造の炭素を生成する方法を提案した。この方法によると、照射イオンが基体に蒸着されたグラファイト構造

の炭素を高励起状態にし、蒸着膜の中にはダイヤモンド構造をもつ結晶構造が生成される。この際、基体を加熱する必要が無く、基体として用いられる材質が限定されないという利点がある。

【0007】 しかしながら、この方法には、膜内に絶縁物のダイヤモンド構造を有する炭素が形成されるため、作成中に照射されるイオン（正に帯電している）により膜内に正の電荷が蓄積され、膜がチャージアップを起こし、その結果、局所的な絶縁破壊を生じ、膜内にピンホールを発生させるという欠点があった。この膜内のピンホールは、膜の絶縁性、熱伝導度特性、耐候性、あるいは長期安定性等の特性を劣化させる原因になる。

【0008】 したがって、この発明の目的は、このような問題点を解決し、膜内のピンホールの発生を防止することができるダイヤモンド構造を有する炭素薄膜の作成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明の炭素薄膜の作成方法は、負イオン、電子等の負帯電粒子を基体に照射し、かつ、電磁波を照射しながら薄膜を形成する。

【0010】

【作用】 負イオンあるいは電子等の負帯電粒子を真空容器内に発生させ、それを基体に照射することにより、蒸着膜への不活性ガスのイオン照射によって蓄積される正電荷を中和し、蒸着膜がチャージアップすることによってもたらされるピンホールの発生を防止する。これによって、薄膜の絶縁性、あるいは熱伝導度等の特性が向上し、薄膜の耐候性等の長期安定性が確保される。

【0011】 また、粒子エネルギー（励起状態にあるときのポテンシャル）が 10^{-2} eV以上 10^6 eV以下の電磁波を蒸着膜に照射することによって、蒸発炭素がさらに高励起状態になり、ダイヤモンド構造になりやすくなる。その結果、基体の表面に形成された膜内のダイヤモンド構造の炭素の結晶性が向上し、アモルファス状炭素の析出が抑制される。

【0012】

【実施例】 図1はこの発明に係る方法を実施する装置の一例を示す概略図である。この装置は、真空容器（図示省略）内において、例えば基体ホルダー1に炭素薄膜を形成すべき対象となる基体2が取り付けられ、当該基体2に向けて蒸発源3およびイオン源4が配置されている。

【0013】 蒸発源3は、例えば電子ビームを用いた蒸発源であり、蒸発材料5として炭素元素を含有する物質を蒸気化5'して、基体2の上に蒸着させるためのものである。ただし、蒸発材料は炭素を高純度に含有しているものが好ましい。その際、蒸発材料5が昇華性で、電子ビームの加熱を利用する蒸発源では、蒸発速度が安定しない、あるいは蒸着速度が遅いといった問題を生じる際には、炭素元素を有する物質からなるターゲットを不

活性ガスイオン等によってスパッタさせる方式の蒸発源や、あるいは真空アーク放電等によって炭素元素含有物質を蒸発させるプラズマ溶射方式の蒸発源等を任意に用いればよい。

【0014】イオン源4は、例えばプラズマ閉じ込めにカusp磁場を用いるバケット型イオン源等が用いられ、イオン源に供給されたガスGをイオン化して基体2の上にイオンビーム4'を照射するためのものである。このイオン源4も、この目的を達成するものであるならば、例えばカウフマン型等の方式を任意に用いることができ

る。

【0015】この場合、イオンビーム4'には、膜中の不純物の混入を避けるため、不活性ガスをイオン化したもの、具体的には、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnの希ガス元素よりなるイオンのいずれか1種または2種以上を混合させたものより成るイオンビームを用いる。膜作成に関しては、真空容器内を例えば 10^{-5} torr以下の高真空中に排気した後、蒸発源3から炭素元素を含む物質を基体2の上に蒸着させるのと同時または交互に、イオン源4に不活性ガスを1種または2種以上混合させたものを導入し、ガスGをイオン化し、そのイオンよりなるイオンビーム4'を基体2に照射する。その際、基体2に照射されるイオンの個数と、基体2に蒸着される炭素原子の粒子比（イオンの個数/炭素原子輸送比）は、0.1%~100%の範囲内にするのが好ましい。この範囲を逸脱すると、膜が必要以上にスパッタされたり、過剰な炭素がアモルファス状態となって膜内に必要以上に析出されたりする。

【0016】図1における10は、膜厚モニターであり、例えば水晶振動子を用いたもの等であり、これによって、蒸着膜の膜厚を測定したり、基体2上に蒸着される炭素原子の個数を測定したりするものである。また、11は、電流測定モニターであり、例えばファラデーカップ等からなり、これによって基体2に照射されるイオンの個数を測定するものである。この膜厚モニター10と電流測定モニター11を用いることにより、前記のイオンの個数/炭素原子輸送比が算出される。

【0017】また、照射するイオンの加速エネルギーは、その照射によって蒸着膜内に発生するダメージ（欠陥）が発生するのを極力少なくするために、10 KeV以下にするのが好ましい。なお、イオンの加速エネルギーの下限値は、イオンビームを引き出せる限界から、現実的には10 eV以上になる。さらに、基体2に対するイオンビーム4'の照射角度（図1に示すような、基体2の表面に対する垂線とイオンビームの角度） θ は 0° ~ 80° の範囲内にするのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオンビームによる蒸着原子のスパッタ率が高くなり、所定の膜厚が得られない可能性がある。

【0018】そして、この発明では、上記方法によって、基体2上に炭素元素含有薄膜を作成する際に、負イ

オンあるいは電子等の負帯電粒子を真空容器内に発生させ、それを基体2に照射させることを第1の特徴とする。この負イオンあるいは電子等の負帯電粒子の発生方法は、特に限定されないが、例えば高周波放電を真空容器内に発生させることによって得る。真空容器内で高周波放電を発生させる方法は特に限定されないが、この発明では、例えば図1に示すように、真空容器外にて高周波発振器8と整合回路9に接続された高周波印加コイル6によって発生させる例を示す。高周波発振器8は、例えば他励起水晶振振方式を用いるもので、発生する周波数は13.56 MHzであり、整合回路9は真空容器内での高周波放電に対する入射波と反射波の整合を得るものである。

【0019】負イオンあるいは電子等の負帯電粒子を発生させ、これを基体2に照射させることの効果は以下のように説明される。前記手法によって、イオンの照射によって形成されたダイヤモンド構造を有する炭素が基体2上に形成されていくと、蒸着膜は絶縁性を有するようになる。そのため、蒸着膜は形成途中より、イオンの照射によってチャージアップを起こすようになり、その結果、膜には過剰の電荷が蓄積されていき、やがて局所的な絶縁破壊を生じる。それは、膜内にピンホールの発生をもたらす、膜の絶縁性、耐候性等の特性を劣化させる原因になる。

【0020】これに対して、この発明のように、高周波放電の真空容器内での発生は、放電によって真空容器内にプラズマを発生させ、それによって、大量の電子が生み出され、それが、イオン照射によって過剰に蓄積された膜内の正電荷を中和させるように働く。これによって、膜のチャージアップは防止され、前記過程によって発生する膜内のピンホールの発生は防止される。

【0021】この際、印加する高周波の出力は10 W以上が好ましい。10 W未満であると、その効果が充分得られない。また、高周波放電を発生させる際の真空容器内でのガス圧は 1×10^{-8} torr以上が好ましく、それ未満であると、高周波放電が安定に維持されない可能性がある。さらに、この発明は、粒子エネルギーが 10^{-2} eV以上 10^6 eV以下の電磁波を蒸着膜に照射しながら薄膜を作成することを第2の特徴とする。この粒子エネルギーが 10^{-2} eV以上 10^6 eV以下の電磁波の例として、本実施例では実施例1に示すような、紫外線照射ランプ7を用いる。この紫外線照射ランプ7は、例えば水銀アークを用いたランプ等が用いられ、この紫外線の照射の効果は以下のように説明される。

【0022】紫外線照射ランプ7より光子が発生され、その光子と蒸着炭素原子の衝突によって、あるいは蒸着炭素原子が光子のエネルギーを吸収することによって、バンド間での電子の移動が生じ、蒸着炭素原子が高励起状態になり、非熱平衡下で擬似的な高温・高圧状態が生まれ、その結果、蒸着炭素はダイヤモンド構造を形成し

易くなる。

【0023】この際、紫外線の照射の方式は特に限定されるものではなく、その照射量の上限・下限値は、前記イオンの照射量、加速エネルギーあるいはイオン炭素原子の輸送比によって適宜選択される。なお、上記において、粒子エネルギーが 10^{-2} eV以上としたのは、これより小さいと炭素原子が励起状態にならないからである。また、粒子エネルギーが 10^6 eV以下としたのは、これより大きいと照射損傷を生じるおそれがあるからである。また、粒子エネルギー 10^{-2} eV以上 10^6 eV以下の電磁波の例としては、遠赤外線ないしX線の範囲(波長 $10^{-4} \sim 10^{-10}$ m)の各種電磁波が含まれる。

【0024】(実施例1) 図1に示すような装置を用い、基体ホルダーに(100)のSi基体を設置した後、真空容器内に納め、当該真空容器を 2×10^{-8} torr以下の高真空に保持した。その後、電子ビームを用いた蒸発源を用いて、純度99.9%の炭素よりなる蒸発物質を蒸発させ、Si基体上に炭素薄膜を形成し、それと同時に、バケット型イオン源に純度99.999%のNeガスを導入し(この際の真空容器内の真空度は 8×10^{-5} torr)、当該Neガスをイオン化し、加速エネルギー200 eVでSi基体に照射した。なお、Ne/Cの輸送比は0.25であり、ビーム電流は2mAであった。

【0025】また、それと同時に200Wの出力の高周波出力による高周波放電を真空容器内に発生させ、かつ、水銀アークによるランプを用いて前記蒸着膜に紫外線を照射した。なお、薄膜作成中はSi基体は水冷機構によって室温下に保たれた。蒸着膜を約1 μ mの厚さに形成した後、ラマン散乱分光法により膜の結晶構造を評価した結果を図2に示す。実施例1の場合、ダイヤモンドの結晶構造の生成を反映する波数 1330 cm^{-1} でピークが見られた。

【0026】また、膜の表面状態を走査型電子顕微鏡によって観測したところ、膜にはピンホールが観察されなかった。

(比較例1) 実施例1と同様に、電子ビームを用いた蒸発源を用いて、純度99.9%の炭素よりなる蒸発物質を蒸発させ、Si基体上に炭素薄膜を形成すると同時に、バケット型イオン源に純度99.999%のNeガスを導入し(この際の真空容器内の真空度は 8×10^{-5} torr)、当該Neガスをイオン化し、加速エネルギー200 eVでSi基体に照射することによって、Si基体上に炭素薄膜を作成した。ただし、この際、実施例1で用いた高周波放電および紫外線照射は用いなかった。なお、それ以外の条件は実施例1と全く同様にした。

【0027】実施例1と同様に、蒸着膜の結晶構造をラマン散乱分光法によって評価した結果を図3に示す。比較例では、実施例1のように膜内にダイヤモンドの結晶構造の存在を示す波数 1330 cm^{-1} でピークが見られるが、これ以外にアモルファス炭素の存在を示す高波数域で幅広いピークも同時に見られ、実施例1よりも膜内に多くのアモルファス状炭素が含まれていることが判る。

【0028】また、実施例1と同じく、膜の表面状態を走査型電子顕微鏡によって観測したところ、膜には幾つかのピンホールが観察された。

【0029】

【発明の効果】この発明によれば、(1) 薄膜作成中に、負イオンあるいは電子等の負帯電粒子を真空容器内に発生させ、それを基体に照射することによって、膜中の正電荷が中和され、不活性ガスのイオン照射による薄膜作成中の膜のチャージアップが防止される。この結果、ピンホールの無い高品位の膜を作成することができる。

【0030】(2) 電磁波を蒸着膜に照射しながら薄膜を作成することによって、炭素を十分に高励起状態にすることができ、アモルファス状炭素の少ない、かつ、結晶性の良いダイヤモンド構造を有する炭素薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の炭素薄膜の作成方法を実施する装置の構造を示す概略図である。

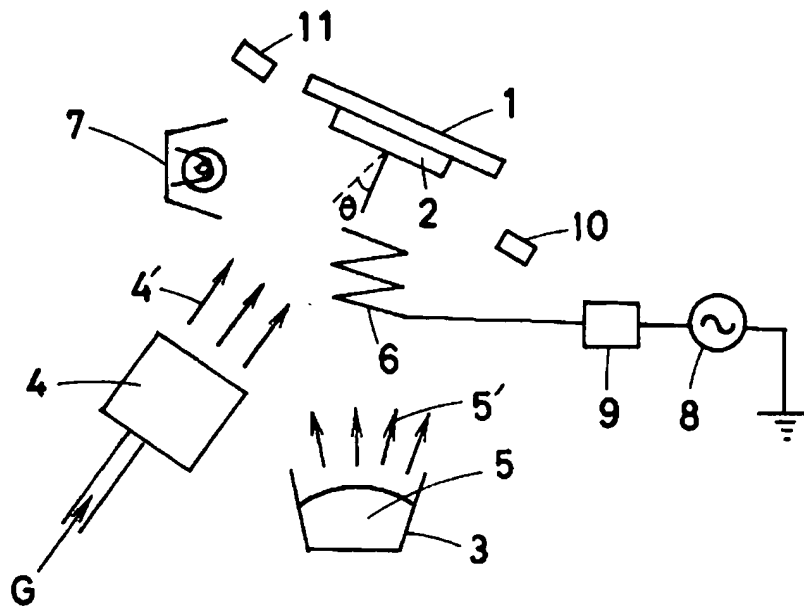
【図2】ラマン散乱分光法により実施例1の膜の結晶構造を評価した結果を示す特性図である。

【図3】ラマン散乱分光法により比較例1の膜の結晶構造を評価した結果を示す特性図である。

【符号の説明】

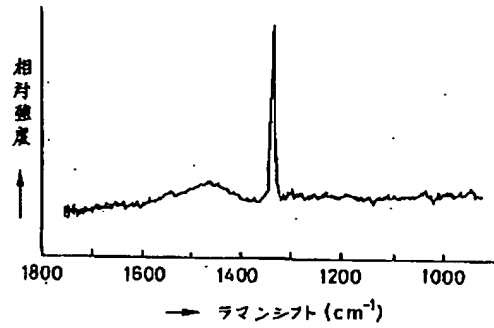
- 1 基体ホルダー
- 2 基体
- 3 蒸発源
- 4 イオン源
- 4' イオンビーム
- 5 蒸発材料
- 5' 蒸気化
- 6 高周波印加コイル
- 7 紫外線照射ランプ
- 8 高周波発振器
- 9 整合回路
- 10 膜厚モニター
- 11 電流測定モニター

【図1】

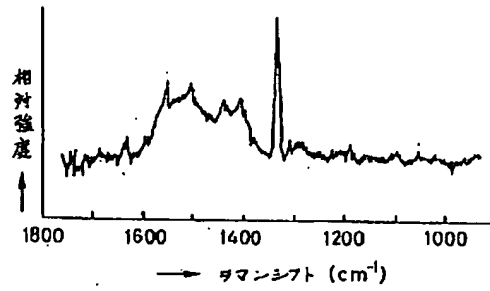


- 1 基体ホルダー
- 2 基体
- 3 蒸発源
- 4 イオン源
- 4' イオンビーム
- 5 蒸発材料
- 5' 蒸気化
- 6 高周波印加コイル
- 7 紫外線照射ランプ
- 8 高周波発振器
- 9 整合回路
- 10 膜厚モニター
- 11 電流測定モニター

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 安東 靖典
京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機
株式会社内